

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТОВЫХ
КОМПОНЕНТОВ МАЗУТА ПРИ СОВМЕСТНОЙ КОНВЕРСИИ С РАСТИТЕЛЬНЫМИ
МАСЛАМИ**

Логачева Д.Н., Кривцова К.Б., Бояр С.В.

Научный руководитель - инженер К.Б. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Ввиду истощения запасов легких и средних нефтей нефтеперерабатывающие компании вынуждены вовлекать в переработку нетрадиционное тяжёлое нефтяное сырьё (ТНС). Однако, использование классических деструктивных методов переработки (гидрокрекинг, термический и каталитический крекинг) затруднительно для данного вида сырья, так как содержащиеся в нефтяных остатках металлы и гетероатомные соединения являются ядами для катализатора [1]. В связи с этим наиболее актуальными становятся новые нетрадиционные методы переработки тяжелого сырья, направленные на улучшение качества продуктов процесса. Так, применяются различные воздействия (электромагнитное воздействие на реакционную смесь, использование плазмы, озонлиз) и используются многообразные добавки, из огромного перечня которых следует выделить вещества, направленные на улучшение качества продуктов процесса с применением концепции «зеленая химия». На основе данной концепции создаются различные ингибиторы коагуляции асфальтенов, а также многообразные реагенты, которые применяются для более глубокой переработки нефти. Они соответствуют всем экологическим требованиям: биоразлагаемость, нетоксичность, минимальное влияние на окружающую среду в процессе производства [2]. В качестве такой добавки следует выделить растительные масла.

В качестве объекта исследования был выбран мазут Усинской нефти (УМ) с добавкой нерафинированного подсолнечного масла (НПМ). Выбор мазута в качестве объекта исследования обусловлен содержанием большого количества парафиновых углеводородов и высокомолекулярных соединений, а в составе НПМ находятся жирные кислоты с двойными связями, которые могут блокировать реакции рекомбинации высокомолекулярных радикалов. Подсолнечное масло характеризуется высоким индексом неспределённости – 9,0 %, что выше, чем у кокосового и горчичного масел.

Таблица 1

Сравнительная таблица индекса неспределённости

Растительные масла	Индекс неспределённости, %
Кокосовое	1,2
Рапсовое	4,7
Горчичное	6,4
Подсолнечное	9,0

Для того, чтобы иметь представления о продуктах превращения мазута, сначала проводили крекинг без добавления масла. Крекинг проводили в автоклаве объемом 12 см³, оснащённом термопарой, краном высокого давления и манометром. В автоклав загружали сырьё, продували аргоном (для исключения попадания кислорода воздуха) и герметично закручивали. Эксперимент проводили при температуре 450 °С, в течении 2 ч. После проведения термолитиза и охлаждения автоклава до 25 °С газообразные продукты собирались в пробоотборник, жидкие и твердые продукты помещались в бюкс. После проводили крекинг мазута с добавкой НПМ в количестве 8 % от массы при тех же условиях. Содержание смолисто-асфальтеновых веществ определяли «горячим» методом Гольде, результаты которых представлены в таблице 2.

Таблица 2

Вещественный состав

Образец	Жидкие			Газ	Кокс
	Асфальтены	Масла	Смолы		
УМ	8,5	54,5	37,0	-	-
УМ после крекинга	9,9	52,9	4,8	13,4	19,0
УМ + 8 мас. %	8,7	53,1	7,8	13,8	16,6

По данным вещественного анализа видно, что при термолитизе УМ с масляной добавкой с концентрацией 8 мас. % уменьшается содержанием асфальтенов с 9,9 мас. % до 8,7 мас. %, количество кокса снижается на 12,7 %. Содержание смол увеличивается на 38,5 %, а содержание масляной фракции и газов увеличивается незначительно. Сравнение проводилось с данными вещественного состава УМ после термолитиза без добавления масляной добавки.

Для полученных жидких продуктов проводили термогравиметрический анализ (ТГА) с целью определения изменения массы образца в результате термического воздействия (Рисунок 1).

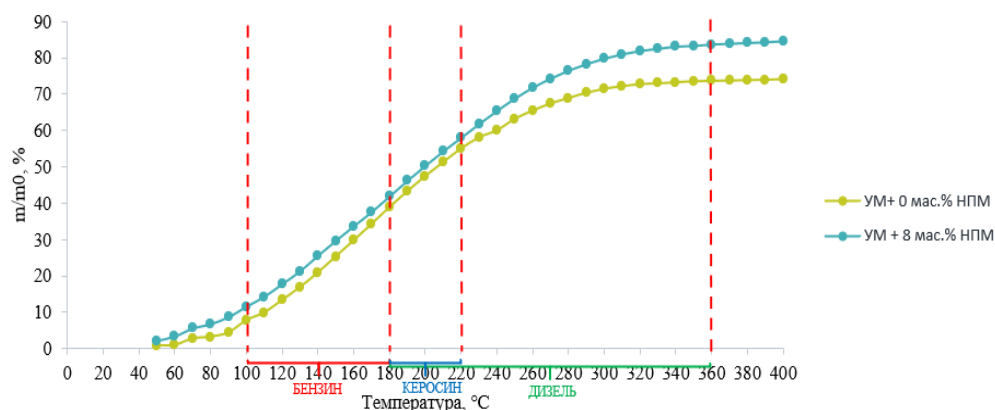


Рис.1 Термогравиметрический анализ термолизатов

После проведения термолиза для мазута Усинского месторождения без добавки масла был получен широкий спектр светлых фракций, общий выход которых составил 72,8 мас. %, а именно 38,1 мас. % - бензиновая и 34,7 – дизельная фракции (Рисунок 2). При добавлении растительного масла (8 мас. % на сырьё) выход дистилятных фракций увеличивается до 81,5 мас. % (бензиновая фракция- 39,7 мас. %, а дизельная - 41,8 мас. %).

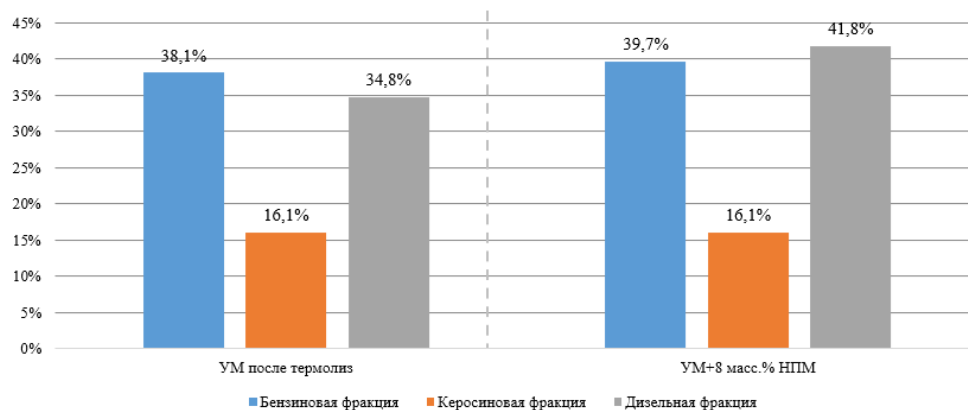


Рис.2 Выход светлых фракций термолизатов

Увеличение бензиновой и дизельной фракции при добавлении НПМ объясняется тем, что происходит реакция деструкции легких компонентов используемого сырья. В качестве легких компонентов могут выступать парафиновые и карбоксильные фрагменты, которые входят в состав НПМ. При достижении выбранных термобарических параметров происходит активация компонентов масла, которые не только подвергаются деструкции, но и вступают в частичную рекомбинацию с макрорадикалами, образующимися в результате разложения смол и асфальтенов.

При проведении термолиза Усинского мазута с добавлением масляной добавки в сравнении с продуктами, полученными без нее, наблюдается существенное изменение компонентного состава продуктов: выход масляной фракции и газа увеличивается, выход кокса и асфальтенов снижается на 12,1 мас. % и 12,7 мас. % соответственно. Наблюдается увеличение выхода дистилятных фракций: выход дизельной фракции увеличивается при сравнении с термолизом без и с добавки в 1, 2 раза. Выход бензинов увеличился при добавлении 8 мас. % НПМ с 38,11 до 39,7 мас. %.

Подтверждена эффективность термолиза ЗМ с инициирующей добавкой НПМ, которая позволяет увеличить выходы ценных светлых дистилятов из тяжелого нефтяного сырья за счет глубокой деструкции смолисто-асфальтовых веществ.

Литература

1. Морозов М.А. Термокаталитические превращения тяжелого углеводородного сырья в присутствии добавок на основе кобальта и карбида вольфрама: Автореф. дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук / Морозов Максим Александрович – Томск, 2019. – 5 с.
2. Петрухина Н.Н. Регулирование превращений компонентов высоковязких нефтей, при их подготовки к транспорту и переработки: Автореф. дис на соискание ученой степени кандидата технических наук / Петрухина Наталья Николаевна – Москва, 2014. – 183 с.